1 5.10.2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2004年 2月12日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-035668

[ST. 10/C]:

[JP2004-035668]

REC'D 0 2 DEC 2004

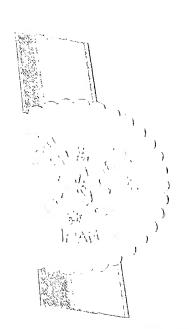
WIPO PCT

出 願 人 Applicant(s):

三菱商事株式会社

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年11月19日

ふ 門





【書類名】

【整理番号】

【提出日】 【あて先】

【国際特許分類】

【発明者】

【住所又は居所】

【氏名】

【特許出願人】

【識別番号】 【氏名又は名称】

【八名又は石伽】

【代理人】

【識別番号】 【弁理士】

【氏名又は名称】

【電話番号】

【手数料の表示】 【予納台帳番号】

【納付金額】

【提出物件の目録】

【物件名】 【物件名】

【物件名】 【物件名】 特許願

2003-0281

平成16年 2月12日

特許庁長官 殿

CO1B 31/00

東京都千代田区丸の内2丁目6番3号 三菱商事株式会社内

高木 陽一

000005979

三菱商事株式会社

100083839

10000000

石川 泰男 03-5443-8461

007191

21,000円

特許請求の範囲 1

明細書 1 図面 1 要約書 1



【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

石油コークスの燃焼灰より抽出されたアモルファスカーボン粒子であって、粒子は非円形断面を有し、空気存在下で保持温度 5 0 0 $\mathbb C$ で 6 0 分の質量減量率が 3 0 %未満であり、平均粒径 5 0 $\mathbb C$ 1 μ mであることを特徴とするアモルファスカーボン粒子。

【請求項2】

BET法にて測定した比表面積が $20\sim1\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 、窒素吸着法により測定した細孔容積が $0.020\sim0.001\,\mathrm{m}1/\mathrm{g}$ である請求項1に記載のアモルファスカーボン粒子

【請求項3】

X線回折により測定した面間隔が3.43A以上である請求項1または2に記載のアモルファスカーボン粒子。

【請求項4】

有機物ないし無機物からなるマトリックス中に、請求項1~3のいずれか1つに記載のアモルファスカーボン粒子が配合されてなることを特徴とする複合材料。

【請求項5】

アモルファスカーボン粒子が、複合材料の $10\sim70$ 質量%を配合するものである請求項3に記載の複合材料。

【請求項6】

請求項1~3のいずれか1つに記載のアモルファスカーボン粒子と他のカーボン材とを 複合させてなることを特徴とするカーボンーカーボン複合材。

【請求項7】

請求項 $1 \sim 3$ のいずれか1 つに記載のアモルファスカーボン粒子を、複合材の1 $0 \sim 7$ 0 質量%を配合するものである請求項6 に記載のカーボンーカーボン複合材。

【請求項8】

無機結合材と、請求項1~3のいずれか1つに記載のアモルファスカーボン粒子が少なくとも配合されてなることを特徴とするセメント組成物。

【請求項9】

アモルファスカーボン粒子が、全固形成分の $10\sim70$ 質量%配合されてなるものである請求項6に記載のセメント組成物。



【発明の名称】アモルファスカーボン粒子およびこれを用いた複合材料

【技術分野】

[0001]

本発明は、アモルファスカーボン粒子およびこれを用いた複合材料に関するものである。詳しく述べると本発明は、材質強度、耐食性、導電性、耐熱性、寸法安定性などの特性に優れ、かつ経済性にも優れたアモルファスカーボン粒子およびこれを用いた複合材料に関するものである。

【背景技術】

[0002]

アモルファスカーボンは、均質なガラス質の組織構造を備える異質な炭素材料であり、優れた機械的強度、耐アルカリ性、耐酸性、導電性などの特性から、近年、各種分野への応用が期待されている。従来、このような、アモルファスカーボンの製造方法としては、例えば特許文献1~3に開示されるように、フェノール樹脂またはフルフリルアルコール樹脂等の熱硬化性樹脂の成形体を焼成炭化する方法が知られているが、このように熱硬化性樹脂を焼成炭化する方法により得られたアモルファスカーボンは、コスト高となるのみならず、焼成時の残炭率が充分なものとはならず、材質強度等が所期の値よりも劣ったものとなるものであった。

[0003]

ところで、石油コークスは、石炭よりも発熱量が高く、安価な炭素系燃料であり、現在、産業用ボイラ等における燃料として広く用いられている。このような石油コークスを用いた燃焼炉より排出される燃焼灰には、一般的に70質量%以上の割合で未燃の炭素分が含まれており、乾燥熱量が石炭同等であるため、再度燃料としてセメント焼成キルンで使用されたり、精錬所の熔融炉等の還元用炭素材として使用されたりしている。しかしながら、石油コークス燃焼灰に含まれる未燃の炭素分は活性や反応性が極めて低い上に、燃焼灰には炭素分以外の不純物が多く含まれているため、石油コークス燃焼灰の燃料や炭素材としての評価は低く、近い将来は産業廃棄物として埋め立て等に処理される可能性が高いと予想されている。

[0004]

燃料灰中の未燃の炭素分を有効利用しようとする技術が各種提唱されているが、その技術は石油コークス燃焼灰中の未燃の炭素分には適用できない場合が多い。例えば、特許文献4においては、微粉炭ボイラ灰を、比重が1よりも小さくかつ水と非混和性である有機溶剤と混合し、この混合物を水中に投じ、該微粉炭ボイラ灰中の炭素分を該有機溶剤と共に浮上させて、この浮上物を炭素分と共に燃料として用いる技術が開示されているが、石油コークス燃焼灰中の未燃の炭素分は、当該有機溶剤と分離し水底に沈み浮上しない。

[0005]

また、特許文献5においては、燃焼炉において燃料、酸化剤をノズルから噴出して形成した燃焼ガス中に、炭素を含むフライアッシュを酸化剤と共にノズルから噴出して、フライアッシュ中の炭素を燃焼させると共に、フライアッシュを溶融させ、この溶融したフライアッシュを冷却炉で急冷して、炭素が少なくガラス化率の高いフライアッシュを製造する技術が開示されているが、石油コークス燃焼灰にはシリカ分が極めて少ないためにフライアッシュを製造することができない。

[0006]

これらの技術は、主に重油や石炭を燃料とする産業用ボイラの燃焼灰に対応したものであり石油コークスを燃料とする産業用ボイラの燃焼灰には適用できない。また、これらの技術は、重油や石炭を燃料とした燃焼灰中に含まれる炭素分を燃料として利用するか、あるいは炭素分を除去してフライアッシュの品質を高める技術であり、石油コークスを燃料とした産業用ボイラからの燃焼灰中に含まれる炭素分の特異性に着目し、より付加価値の高いものとして利用しようとする技術ではなかった。

【特許文献1】特公昭39-20061号公報

【特許文献2】特公昭63-59963号公報

【特許文献3】特開平3-164416号公報

【特許文献4】特開平7-213949号公報

【特許文献5】特開平10-281438号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

従って、本発明は、剛性、強度に優れ、比表面積および細孔容積が極めて小さいアモルファスカーボン粒子を経済的に提供することを課題とするものである。本発明はさらに、このようなアモルファスカーボン粒子を配合することにより特性の改善された複合材料を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

[0008]

[0009]

本発明はまた、BET法にて測定した比表面積が比表面積が $20\sim1\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 、窒素吸着法により測定した細孔容積が $0.020\sim0.001\,\mathrm{m}1/\mathrm{g}$ である上記アモルファスカーボン粒子を示すものである。

[0010]

本発明はさらに、X線回折により測定した面間隔が3.43A以上である上記アモルファスカーボン粒子を示すものである。

[0011]

上記課題を解決する本発明はまた、有機物または無機物からなるマトリックス中に、石油コークスの燃焼灰より抽出されたアモルファスカーボン粒子であって、粒子は非円形断面を有し、空気存在下で保持温度 500 で 60 分の質量減量率が 30 %未満であり、平均粒径 $50\sim1$ μ mであること特徴とするアモルファスカーボン粒子が配合されてなることを特徴とする複合材料である。

[0012]

本発明はまた、アモルファスカーボン粒子が、複合材料の10~70質量%を配合するものである上記複合材料を示すものである。

[0013]

上記課題を解決する本発明はまた、前記した石油コークスの燃焼灰より抽出されたアモルファスカーボン粒子であって、粒子は非円形断面を有し、空気存在下で保持温度 500 ℃で 60 分の質量減量率が 30 %未満であり、平均粒径 50 ~ 1 μ m であること特徴とするアモルファスカーボン粒子と、他のカーボン粒子とを複合させてなることを特徴とするカーボンーカーボン複合材である。

[0014]

本発明はまたアモルファスカーボン粒子を、複合材の $10\sim70$ 質量%を配合するものであるカーボンーカーボン複合材である。

[0015]

上記課題を解決する本発明はさらに、無機結合材と、前記したアモルファスカーボン粒子が少なくとも配合されてなることを特徴とするセメント組成物である。

[0016]

本発明はまた、アモルファスカーボン粒子が、全固形成分の10~70質量%配合されてなるものであるセメント組成物である。

【発明の効果】

[0017]



以上述べたように、本発明によれば、剛性、強度に優れ、比表面積および細孔容積が極 めて小さいアモルファスカーボン粒子を経済的に提供することができ、これを樹脂ないし ゴム中に配合することにより、電気抵抗性、帯電特性、耐熱性、機械的強度等といった特 性が改善された複合材料を提供することができるため、各種成形品および構造体分野、半 導体分野、伝熱体分野等における有用性が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

[0018]

以下、本発明を実施形態に基づき詳細に説明する。

[0019]

本発明に係るアモルファスカーボン粒子は、石油コークスの燃焼灰より抽出されたもの である。従来、石油コークスの燃焼灰中には未燃炭素が灰粒子中に多量に含まれることは 知られていたが、このような燃焼灰を再度燃焼にかけて未燃炭素を除去する程度の利用し かされていなかった。

[0020]

本発明者らは、このような燃焼灰の有効利用を検討する過程において、燃焼灰から灰分 (金属酸化物)を酸洗浄し、炭素分を固液分離し、乾燥、粉砕、整粒して得られる炭素は 、非晶質、すなわち、アモルファスなものであり、剛性、強度、耐熱性に優れ、比表面積 および細孔容積が極めて小さく、粒子はフレーク状や球状ではなく鋭角なエッジを有した 非円形断面であり、粒子表面に鋭角な突起や平滑曲面を有する複雑な形状を示すものであ って、単体にて、あるいは樹脂ないしはゴム等のマトリックス中に配合することによって 、優れた性能を発揮することを見出し、本発明に至ったものである。

[0021]

本発明のアモルファスカーボン粉末の原材料としての石油コークスは、周知のように原 油精製の過程において主に減圧蒸留装置から出てくる重質残渣油(アスファルト分)を5 00℃~600℃に加熱することでコーキング反応を起こし、熱分解し、揮発するガソリ ン、灯油、軽油留分等の分離させた後に、固形物として副生される炭素製品である。

[0022]

原油の産地および製造工程により性状に差違はあり、特に限定されるわけではないが、 石油コークスの性状としては、例えば、全水分4~8%、灰分0.3~0.6%、揮発分 10~14%、発熱量8000~9000kcal/kg、硫黄分0.5~6%、バナジ ウム分300~2500ppm程度というものが例示できる。

[0023]

本発明のアモルファスカーボンは、このような石油コークスを燃料とする燃焼炉、例え ば、微粉炭ボイラ、ガス化炉などから発生する燃焼灰より抽出されたものである。このよ うな燃焼炉における燃焼条件としては、特に限定されるものではないが、例えば、酸化雰 囲気下で800~1300℃において1~24時間といったものを例示できる。

[0024]

原料となる燃焼灰の組成としては、特に限定されるわけではないが、例えば、H2O 0. 1~1質量%、C 72~90質量%、H 0. 1~1. 5質量%、O 1~10質 量%、C1 0.01~0.1質量%、NH3 1~3質量%、SO4 3~20質量% 、V 0.50~2.50質量%、Fe 0.10~1.00質量%、Mg 0.02~ 0.10質量%、P 0.01~0.10質量%、Ca 0.05~0.25質量%、N 0.05~0.25質量%、K 0.01~0.05質量%、A1 0.05~0. 0. $0.2 \sim 0.80\%$, N i $3.500 \sim 6.500$ mg/Kg, Mo 30質量%、Si $50\sim100$ mg/Kgといった組成を例示することができる。なお、参考のために、 代表的な一組成を示せば、H2O 0.5質量%、C 78.9質量%、H 0.8質量 %、O 7.14質量%、C1 0.04質量%、NH3 2.45質量%、SO4 1 6.10質量%、V 1.00質量%、Fe 0.23質量%、Mg 0.07質量%、 P 0.04質量%、Ca 0.21質量%、Na 0.10質量%、K 0.03質量 %、Al 0.24質量%、Si 0.78%、Ni 4600mg/Kg、Mo 90 出証特2004-3105301



mg/Kgというものがある。

[0025]

本発明に係るアモルファスカーボン粒子を製造する方法としては、このような石油コー クスを燃料として使用するボイラにおいて集塵機で捕集された燃焼灰を回収し、酸性水お よび必要に応じ還元剤を加え、加温・攪拌することで酸に溶解する酸化金属分と不溶のカ ーボン分とを固液分離し、洗浄を行なった後、乾燥・粉砕することにより行なわれる。な お、燃焼灰に酸性水を添加するに先立ち、必要に応じて、燃焼灰に対し加湿処理を行うこ とで、燃焼灰のハンドリングを良好なものとし、また金属抽出における金属分の溶出を容 易なものとすることができる。

[0026]

本発明のアモルファスカーボン粒子の製造方法おいて、使用する酸性水の酸としては、 硫酸、塩酸、硝酸等あるいはこれらの混合物を用いることができるが、好ましくは金属の 溶解性に優れる、硫酸または塩酸であり、最も好ましくは硫酸である。ここで、酸性水を 添加しないと金属抽出処理工程における金属分の抽出率が低下するため好ましくない。

[0027]

また、酸性水のpHとしては、特に限定されるものではないが、例えば、pH0. 1~ 3. 0、より好ましくはpH0. $5\sim1$. 0が望ましい。pH0. 1未満であると、処理に大量の酸性水を使用してしまう虞れがあり、一方pHが3.0を越えるものであると、 バナジウムに対する抽出効率が低下する虞があるためである。

[0028]

酸性水の添加量としては、特に限定されるものではないが、例えば、処理しようとする 燃焼灰(乾燥質量)に対し、 $2\sim1$ 0倍となる量である。酸性水の添加量が2倍未満では 、可溶分の十分な溶解処理が行えない虞れがある。一方添加量が10倍を越えるものであ ると経済的でないのみならず、後述するような固液分離処理後の廃液処理にかかる労力が 大となる虞れがある。

[0029]

また、酸性水と共に、必要に応じ、添加される還元剤としては、特に限定されるもので はないが、例えば、亜硫酸、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン等を用いることができ、好 ましくは、還元作用に優れる、亜硫酸またはヒドラジンであり、より好ましくは亜硫酸で ある。

[0030]

このような還元剤は、上記した酸性水とほぼ同時期に加温前に、燃焼灰に対して添加さ れる。なお、還元剤の添加量としては、特に限定されるものではないが、燃焼灰(乾燥質 量) 100質量部に対して還元剤を例えば、0.02~1.0質量部、好ましくは0.1 ~0.6質量部を添加することが望ましい。還元剤の添加量が0.02質量部未満である と還元反応が十分に行われない虞れがあり、一方、1.0質量部を越えるものであると残 存した還元剤の処理を行う必要が生じ、プロセスの操作が煩雑となる虞れがあるためであ

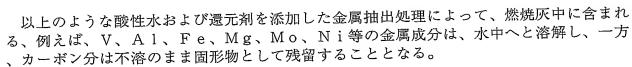
[0031]

燃焼灰に酸性水および必要に応じて還元剤を添加し、例えば、40℃以上、より好まし くは50~80℃の温度となるように、加温し、所定の回転数にて攪拌して、燃焼灰中の 酸に可溶な金属分を十分に溶解させる。ここで、加温温度を40℃以上とするのは、それ 未満の温度では抽出率が低下するためである。

[0032]

また、攪拌方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、インペラー傾斜4枚 羽根を使った攪拌などの一般的な方法を用いることが可能である。また、攪拌条件は、抽 出液中の酸性水の濃度、溶液温度等に依存して適宜変更される。例えば、pH0.6の硫 酸水溶液を燃焼灰に対し質量比2倍量添加し、溶液温度60℃の場合には、90分程度の 攪拌処理が適当である。

[0033]



[0034]

固液分離工程としては、特に限定されるものではないが、例えば、プレッシャフィルタ ー、遠心分離機、デカンタ、ベルトフィルター、トレイフィルター、プリコートフィルタ ー、セラミックフィルター、クリケットフィルター、プレスロールフィルター等の処理で よい。

[0035]

固液分離によって得られた湿潤カーボン分は、必要に応じて、例えば20~80℃、好 ましくは約60℃程度の温水にて十分に洗浄される。洗浄方法としても、付着する酸性水 が十分に除去できるものであれば特に限定されるものではなく、各種の装置を用いること ができる。

[0036]

乾燥工程としては、特に限定されるものではないが、例えば100~200℃の温度で の風乾、オーブン乾燥、自然乾燥などの処理で良い。本発明に係るアモルファスカーボン が導電性を有することを利用し、通電による乾燥方式なども考えられる。いずれの場合に も、本発明に係るアモルファスカーボンは比表面積と細孔容積が極めて小さく、伝熱性に 優れているため、非常に効率的に乾燥させることが可能である。

[0037]

粉砕工程としては、特に限定されるものではないが、物理的粉砕機、例えばターボミル 、ボールミル、ジェットミル、ローラーミル等を用いて粉砕処理することにより行なわれ る。なお、粉砕処理しようとするカーボン分が高硬度で既に微粉状であるため、粉砕装置 としてはジェットミルを用いることが好ましい。粉砕処理後に必要に応じて、分級処理を 行うことができる。

[0038]

このようにして得られる本発明に係るアモルファスカーボン粒子は、図2に示すように 粒子は、黒鉛のようなフレーク状やカーボンブラックのような球状ではなく、鋭角なエッ ジを有した非円形断面であり、粒子表面に鋭角な突起や平滑曲面を有する複雑な形状を有 するものである。また、その平均粒径は、 $1\sim50\,\mu\,\mathrm{m}$ 、より好ましくは $1\sim10\,\mu\,\mathrm{m}$ で ある。なお、このような鋭角なエッジを有した非円形断面の形状は、例えば、樹脂、ゴム 、セメント、金属などのマトリックス材への複合時にマトリックス材とのアンカリング効 果や、複合材表面でのスパイク効果が期待できる。

[0039]

そして、空気存在下で保持温度500℃で60分の質量減量率が30%未満、より好ま しくは20%未満であり、非常に反応性の小さな安定性の高いカーボンである。

また、本発明に係るアモルファスカーボン粒子は、例えば、X線回折により測定した面 間隔が3.43A以上であることから、アモルファス構造をとることが明らかである。

[0041]

また、本発明に係るアモルファスカーボン粒子は、BET法にて測定した比表面積が1 $\sim 2~0~{
m m}^2$ / g、窒素吸着法により測定した細孔容積が $0.~0~2~0 \sim 0.~0~0~1~{
m m}$ l / g 程度であり、比較的緻密な表面性状を有するものである。

さらに、特に限定されるものではないが、代表的なその他の特性としては、手動充填法に より測定した嵩比重が $0.5\sim0.7g/ml、JISK21515.3$ に準拠して測定 された真比重が1.9~2.1である。

[0042]

本発明に係るアモルファスカーボン粒子は、そのまま、例えば、各種の触媒担体、流動 層媒体等として使用することができる。

[0043]



また本発明に係るアモルファスカーボン粒子は、油性基材および水性基材のいずれに対 しても親和性を有すことから、導電性付与、剛性および機械的強度向上、寸法安定性向上 、耐熱性向上等を目的として、各種樹脂およびゴム等の有機物あるいはセメント、金属等 の無機物からなるマトリックス材に配合することができる。具体的には、例えば、樹脂な いしゴム成形材料、遮光性繊維等の着色剤、樹脂ないしゴムの改質剤ないし充填剤、樹脂 ないしゴムの導電性付与剤、例えば、帯電防止材料、複写機内の抵抗材料やPTC特性を 利用した面状発熱体などにおける電気抵抗調整材、人工大理石などの各種の用途に好まし く用いることができる。

[0044]

また、その他に、各種液状組成物、例えば、潤滑剤、トラクションドライブ流体、電気 粘性流体や非線形光学材料、各種インキ、塗料等の着色性組成物などの用途への応用も考 えられる。

[0045]

さらに、着色剤、充填材、骨材などといった各種用途において、セメント組成物、金属 、ガラス等の無機物からなるマトリックス材へも好ましく配合され得る。

[0046]

加えて、本発明に係るカーボン粒子を、特性の異なる他のカーボン材と組み合わせるこ とで、新たな特性を有するカーボンーカーボン複合材を調製することができる。

$[0\ 0\ 4\ 7\]$

本発明に係る複合材料は、上記したような本発明に係るアモルファスカーボン粒子を樹 脂またはゴムなどの有機物またはセメント組成物、金属、ガラス等の無機物からなるマト リックス中に配合してなるものである。

[0048]

その配合量としては、その添加目的およびマトリックスとなる樹脂ないしゴムなどの有 機物またはセメント組成物、金属、ガラス等の無機物の種類によっても左右されるが、例 えば、複合材料の10~70質量%程度配合することが可能であり、その配合量が70質 量%というような高配合量であっても、マトリックス中に均一に分散した状態で配合する ことができる。これは、本発明に係るアモルファスカーボン粒子が油性基材および水性基 材のいずれに対しても親和性を有すること、および、上記したような断面非円形の粒子形 状を有することから、マトリックスに対するアンカー効果が高く高分散性を維持できるこ とによると思われる。また、本発明に係る複合材料は、製品としての所期の配合量を有す るものならず、比較的配合量の低い製品を製造するにおいて均一分散性を向上させるため に用いられる、いわゆる、マスターバッチの形態のものも含まれるものである。

$[0\ 0\ 4\ 9]$

本発明に係る複合材料は、樹脂またはゴム組成物に対して、前記アモルファスカーボン 粒子を、公知のように、これら樹脂またはゴム組成物が流動状態において配合し、混合な いし混練することによって調製され得る。また、セメント組成物の場合には、粉体状態あ るいは水分を添加したペースト状態において配合することができ、金属、ガラス等の場合 にも、粉体状態あるいは溶融流動状態において配合することができる。

[0050]

なお、必要に応じて、樹脂またはゴム等のマトリックス中に配合する以前に、アモルフ ァスカーボン粒子に対して、公知の表面処理、例えば、プラズマ処理、電子線照射、ポリ マーグラフト処理、ポリマーコーティング等の処理を施すことも可能である。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

本発明に係るアモルファスカーボン粒子を配合されるマトリックスとなる樹脂またはゴ ムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性樹脂としては、ポリエチ レン、塩素化ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチ ル共重合体、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリブチレン、ポリ4ー メチルペンテン-1等のオレフィン系樹脂ないしその共重合体;

ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重



合体、塩化ビニルー(メタ)アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリ ル共重合体、エチレンー塩化ビニル共重合体、プロピレンー塩化ビニル共重合体、ポリ塩 化ビニルグラフト化エチレン-酢酸ビニル共重合体などのような塩化ビニル系樹脂および その共重合体、ならびに塩化ビニリデン系樹脂およびその共重合体;

ポリスチレン、スチレンー (メタ) アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルー ブタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリルー塩素化ポリエチレンースチレン共重合体(ACS樹脂) などのスチレン系樹脂およびその共重合体;

ポリメタクリル酸メチル、その他、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル 、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデ シル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリ ル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メ タクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル 酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系 モノマーの単独ないし共重合体などの(メタ)アクリル酸系樹脂およびその共重合体;

ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン8、ポリパラフ ェニレンテレフタルアミドなどのようなポリアミド系樹脂、およびポリイミド系樹脂、ポ リアミドーイミド系樹脂;

ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ弗化エチレンプロピレン、四 弗化エチレンーパーフルオロアルコキシエチレン共重合体、エチレンー四弗化エチレン共 重合体、ポリ三弗化塩化エチレン等の含弗素系樹脂;

セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースエステル、セル ロースエチレート等のセルロース系樹脂;

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル 系樹脂;

その他、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニ レンスルフィド、ポリスルフォン、その他、ポリアミノビスマレイミド、ポリエーテルス ルフォン、ポニフェニレンスルフォン、ポリアリルスルフォン、ポリアリレート、グラフ ト化ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ エーテルイミド、アイオノマー、各種シリコーン樹脂などが挙げられる。なお、これらの 各種熱可塑性樹脂の2種または3種以上のブレンド物を複合材料のマトリックスとするこ とも可能である。

[0052]

また、熱硬化性樹脂としては、特に限定されるわけではないが、例えば、フェノール樹 脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、 不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキルベンゼ ン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、その他、これらの各種変性樹脂などが挙げられる。

[0053]

またゴムとしては、特に限定されるわけではないが、例えば、天然ゴム、塩化ゴム、塩 酸ゴム、環化ゴムなどのような天然ゴムないしその誘導体;スチレンーブタジエンゴム(SBR)、ニトリルゴム(ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、NBR)、クロロプ レンゴムなどのブタジエン系合成ゴム;ポリイソプレン、ブチルゴム等のオレフィン系合 成ゴム;エピクロヒドリンゴム;臭素化ブチルゴムチオコールA、チオコールBなどの多 硫化系合成ゴム;アクリルゴム;クロロスルフォン化ポリエチレン;ならびに、前記した ような熱可塑性樹脂としても分類可能な、例えば、塩化ビニル樹脂エラストマー、エチレ ンープロピレンエラストマー、エチレンー酢酸ビニルエラストマー、塩素化ポリエチレン エラストマー、スチレンーブタジエンエラストマー、熱可塑性ポリウレタンエラストマー などの熱可塑性エラストマー; その他、シリコーンゴム、弗化ゴム、ウレタンゴムなどが 挙げられる。

[0054]



また本発明の複合材料においては、前記したような樹脂またはゴムからなるマトリック ス中に、上記したようなアモルファスカーボン粉末に加えて、従来公知の各種添加剤ない し配合剤を、必要に応じて添加することが可能である。

[0055] このような各種添加剤ないし配合剤としては、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線 吸収剤、可塑剤、着色剤、難燃剤、発泡剤、上記アモルファスカーボン以外の充填剤、離 型剤、表面処理剤、滑剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤等が含まれるが、これらに限 定されるわけではない。熱安定剤として、極く一例を挙げると、例えば、ステアリン酸鉛 、ジブチル錫ラウレート、トリベンジル錫ラウレート、ステアリン酸カドミウム、ステア リン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸マグネ シウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリル酸カドミウム、ラウリル酸亜鉛、ラウリル酸 バリウム、ラウリル酸ストロンチウム、ラウリル酸マグネシウム、ラウリル酸カルシウム 等の各種脂肪酸金属塩ないしエステルなどがある。また、酸化防止剤として、極く一例を 挙げると、例えば、アルキルフェノール類、アミン類、キノン類などがある。紫外線吸収 剤としては、極く一例を挙げると、例えば、サリシル酸エステル、ベンゼン酸エステル等 がある。可塑剤としては、添加される樹脂の種類によっても異なるが、極一例を挙げると 、例えば、フタル酸エステル、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、リン酸エステ ル、脂肪族二塩基酸エステル、ポリエステル化合物、エポキシ化合物、含塩素化合物、リ シノール酸エステル、ジエチレングリコール、ブタジエンアクリルニトリル、スルフォン アミドなどがある。着色剤としては、各種顔料(体質顔料を含む。)および染料が含まれ る。難燃剤としては、極く一例を挙げると、例えば、塩化パラフィン、トリクレジルホス フェート、塩素化油、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラブ ロモビスフェノールA、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ホウ酸バリウムなどがあ る。発泡剤としては、極一例を挙げると、物理発泡のためのプロパン、ブタンなどの低沸 点溶剤、および化学発泡のためのアゾニトリル化合物、ベンゼンスルフォヒドラジン化合 物、ジアゾアミド化合物などがある。上記アモルファスカーボン以外の充填剤としては、 極一例を挙げると、例えば、ガラス繊維、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシ ウム、チタンホワイト、リグニン、アスベスト、マイカ、シリカ、酸化アルミニウム、酸 化マグネシウム、窒化ホウ素、酸化ケイ素、天然および合成繊維、カーボンブラック、ホ ワイトカーボンなどがある。離型剤ないし表面処理剤としては、極一例を挙げると、例え ば、カルバウバワックス、パラフィンワックスなどの天然および合成ワックス、ポリエチ レンワックス、シリコーンオイルなどがある。滑剤としては、極一例を挙げると、例えば 、ステアリン酸金属塩、ステアリン酸イソブチルなどがある。ブロッキング防止剤として は、極一例を挙げると、例えば、タルク粉、ロジン粉末、コロイダルシリカ、疎水性シリ カ、疎水性チタニア、疎水性ジルコニア等の無機微粒子、その他、ポリスチレンビーズ、 (メタ) アクリル樹脂ビーズ等の有機微粒子などがある。さらに帯電防止剤としては、極 一例を挙げると、例えば、脂肪族スルフォン酸塩、高級アルコール硫酸エステル等の各種 界面活性剤およびシランコーティング剤などがある。

[0056]

また、本発明の複合材料中には、前記したような樹脂ないしゴムからなるマトリックス 中における、アモルファスカーボン粉末の分散性を向上させる目的の上で、これらのマト リックスに対する親和性を有し、かつアモルファスカーボン粉末に対する親和性を有する 物質、例えば、マトリックスに対し親和性を示すブロックないしグラフト鎖と、アモルフ ァスカーボン粉末に対し親和性を有するブロックないしグラフト鎖とを有するブロックな いしグラフトポリマーや、各種界面活性物質ないし両親媒性化合物などを添加することも 可能である。なお、前記ブロックないしグラフトポリマーとしては、例えば、その平均分 子量が3000以下といった比較的低分子量の、いわゆるオリゴマーも含まれる。

[0057]

さらにマトリックスが熱可塑性樹脂である場合、必要に応じて、架橋剤を配合すること も可能である。このような架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタリ



ン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、 ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ト リメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、t-ブチルアミノエチ ルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオー ルジメタクリレート等のごときジエチレン性不飽和カルボン酸エステル、N, N-ジビニ ルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸の全てのジ ビニル化合物および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。更に、ポリブタジ エン、ポリイソプレン、不飽和ポリエステル、クロロスルホン化ポリオレフィン等も有効 である。なお、マトリックスが、熱硬化性樹脂およびゴムの場合における架橋剤ないし硬 化剤は、これらに従来用いられている公知のいずれのものも用いることが可能であるので 、説明を省略する。

[0058]

このような樹脂ないしゴムからなるマトリックス中にアモルファスカーボン粒子を配合 してなる本発明に係る複合材料を調製する方法としては、特に限定されるものではなく、 その樹脂ないしゴムの種類に応じて、例えば、溶融混練、未架橋プレポリマー組成物中へ の配合分散、加硫前混練等によって行うことができ、また、これらの処理は、通常の混練 に用いられるボールミル、ミキサー、ニーダー等の混練機や攪拌に用いられる攪拌槽を用 いて行うことができ、また、このような複合材料よりなる製品の押出成形、射出成形等に よる一次成形の際において、これらの成形装置内にて成形とほぼ同時に行うことも可能で ある。

[0059]

このようにして調製することのできる本発明に係る複合材料は、前記したように、アモ ルファスカーボン粒子の配合量が例えば、70質量%というような高配合量であっても、 各種樹脂ないしゴムマトリックスに対する分散性が良好であるため、電気抵抗性、帯電特 性、耐熱性、機械的強度等といった該複合材料の特性も優れたものとなる。一方、本発明 のアモルファスカーボン粒子は、前記したように各種の優れた物理的特性を有するもので あるため、その配合量を極端に高めなくとも、得られる複合材料における電気抵抗性、帯 電特性、耐熱性、機械的強度等といった特性における改善効果は充分に期待できるものと なる。

[0060]

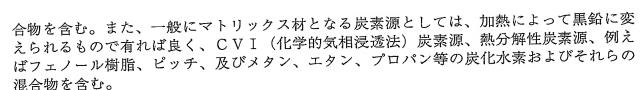
一方、マトリックスとなる無機物としても、各種金属ないし金属合金、各種ガラス、あ るいはセメントに代表される水硬性組成物、気硬性組成物、あるいはセラミックス等の各 種のものを用いることができる。

[0061]

さらに、前記したようにカーボンーカーボン複合体を形成する場合における、他のカー ボン材としては、特に限定されるものではないが、天然ないし人造黒鉛(グラファイト) 、カーボンブラック、本発明に係るアモルファスカーボン粒子以外のアモルファスカーボ ン、フラーレン、ナノチューブ等の各種のものが含まれ、その形状としても、例えば、粉 状、繊維状、ミルド繊維状、マット状、フエルト状、ペーパー状、及びフィルム状の炭素 材やメソカーボンマイクロビーズのような球状の炭素材等種々の形状のものを包含する。 さらに、低温か焼コークス粉砕品、生コークス粉砕品、黒鉛化ブリーズコークス、ミルド 化炭素繊維の凝集物粒子、黒鉛化炭素繊維ナフタレン、フェナントレン等の縮合多環炭化 水素化合物や石油、石炭系ピッチ等の縮合複素環化合物等も包含される。ミルド化炭素繊 維の凝集物粒子としては、黒鉛化されたもの(即ちミルド化黒鉛繊維の凝集物粒子)の他 、黒鉛化の程度の低いもの、或いはいわゆる炭化レベルのものも使うことができる。

[0062]

さらに製法によっては、炭素繊維前駆体、炭素源等を用いることもできる。炭素繊維前 駆体は、加熱によって炭素または黒鉛になしうるいかなる繊維から作製してもよい。繊維 は、PAN(ポリアクリロニトリル)繊維、予備酸化されたアクリロニトリル樹脂繊維、 ピッチ繊維、CVD炭素繊維、熱分解天然繊維、例えば熱分解綿繊維、およびそれらの混



[0063]

また、本発明に係るカーボンーカーボン複合体の製造方法としても特に限定されるもの ではなく、例えば、本発明に係るアモルファスカーボン粒子とその他のカーボン材とを混 合ないし接触させ、圧縮成型する方法、自己焼結性の炭素源ないしは炭素前駆体と共に成 形後加熱炭化する方法、バインダーを用いる方法等の公知の各種手法を用いることが可能 である。

[0064]

本発明のカーボンーカーボン複合体において、前記本発明に係るアモルファスカーボン 粒子の配合量としては特に限定されるものではないが、例えば、複合体の10~70質量 %配合することが、得られるカーボンーカーボン複合体の熱安定性、高い熱伝導性による 耐熱衝撃性及び低熱膨張性、高温用途での靭性、強度及び剛性といった特性を向上させる という点から望ましい。

[0065]

また、本発明に係るカーボンーカーボン複合体の用途としては、例えば、各種電極材料 ;ニップル;車両、航空機等におけるディスクブレーキパッドのライニング、車輪支持用 軸受ユニットのロータ、湿式多板クラッチ用摩擦板等といった摩耗部品;フィルター支持 体;X線管装置のターゲット;その他、各種構造体体、特殊炭素製品等を挙げることがで きるが、もちろんこれらに何ら限定されるものではない。

本発明に係るセメント組成物は、無機結合材と、本発明に係る上記アモルファスカーボ ン粒子が少なくとも配合されてなることを特徴とするものである。

[0067]

結合材としては特に限定されるものではなく、各種セメント、ならびに必要に応じて、 その他の微粉体、膨張性混和材等が含まれる。セメントとしては、普通・早強・中庸熱・ 低熱ポルトランドセメント等の各種ポルトランドセメント、高炉セメント・フライアッシ ュセメント等の各種混合セメントや、都市ゴミ焼却灰・下水汚泥焼却灰等の廃棄物を原料 として利用したセメント(エコセメント)等が挙げられる。その他の微粉体としては、シ リカフューム、シリカダスト、珪石粉末、石灰石粉末等が挙げられる。膨張性混和材とし ては、カルシウムサルホアルミネート系膨張材、石灰系膨張材等が挙げられる。

[0068]

また、セメント組成物中には、必要に応じて、川砂、陸砂、海砂、砕砂又はこれらの混 合物等の細骨材、川砂利、山砂利、海砂利、砕石又はこれらの混合物等の粗骨材を配合す ることができ、さらにリグニン系、ナフタレンスルホン酸系、メラミン系、ポリカルボン 酸系の減水剤、AE減水剤などの減水剤を配合することができる。

[0069]

本発明のセメント組成物において、アモルファスカーボン粒子の配合量としては特に限 定されるものではないが、例えば、全固形成分の10~70質量%配合することが、セメ ント硬化後の強度等の特性を向上させる上から望ましい。

[0070]

本発明において、セメント組成物の調製方法(混練方法)は、特に限定するものではな く、予めセメントと微粉体と膨張性混和材を混合しておき、該混合物、アモルファスカー ボン、細骨材、粗骨材、減水剤、水をミキサに投入して混練して調製しても良いし、セメ ント、超微粉、膨張性混和材、アモルファスカーボン、細骨材、粗骨材、減水剤、水をミ キサにほぼ同時投入し、混練して調製しても良い。なお、ミキサは慣用のミキサを使用す れば良い。また、養生方法も特に限定するものではなく、気中養生、水中養生、蒸気養生 などを行えば良い。



【実施例】

[0071]

以下、本発明を実施例に基づきより具体的に説明する。

[0072]

実施例1:アモルファスカーボン粒子の調製

石油コークスを微粉炭ボイラ(燃焼条件:酸化雰囲気下で800~1300℃燃焼)で 燃焼させた後、集塵機で捕集された燃焼灰を回収した。

[0073]

この燃焼灰の組成を分析したところ、水分0.4質量%、炭素分86.3質量%、水素 0. 21質量%、酸素1. 23質量%、NH3 1. 63%、SO4 4. 10質量%、 V 1.25質量%、Ni 0.58質量%、Fe 0.56質量%、Mg 0.06質 量%、Ca 0.25質量%、Na 0.16質量%、Al 0.24質量%、Si 0 . 69%という成分結果が得られた。

[0074]

この燃焼灰100質量部に対し、加湿処理した後、攪拌処理槽において、酸性水(5% 硫酸水溶液) 200質量部を加え、さらに還元剤(亜硫酸水溶液)0.6質量部を加え、 p H を 0. 6 に保ち、60℃に加温しながら、1時間攪拌し、次いで、酸に溶解する酸化 金属分と不溶のカーボン分とをベルトフィルターにて固液分離し、水洗を行なった後、1 50℃にてオーブン乾燥し、その後、ジェットミルを用いて粉砕し、分級することによっ て、カーボン粒子を得た。

[0075]

このようにして得られたカーボン粒子につきその粒径をレーザ回折法により調べたとこ ろ、その平均粒径は、 $4.~2~\mu$ m、標準偏差が 0.~1~8~3 であり、 $0.~7~5~\mu$ m未満およ び20.0μm超の粒子は検出されなかった。

[0076]

また、得られたカーボン粒子につき、諸物性を調べたところ、BET法にて測定した比 表面積が10.8m2/g、窒素吸着法により測定した細孔容積が0.013m1/g、 手動充填法により測定した嵩密度が0.559g/ml、JISK21515.3に準拠 して測定された真比重が2.05であった。

[0077]

次に、このカーボン粒子の結晶構造をX線回折法により測定したところ、面間隔d(隣 接する二つの格子面の距離)は3.4587Åで、結晶子サイズLcは3.12Åであり 、アモルファス構造(乱層構造)を呈していることが示された。

[0078]

さらに、このカーボン粒子の空気との反応性を調べるため、空気存在下で保持温度50 0℃で60分における質量減量率を示差熱天秤(真空理工製 TGD300)にて調べ た (測定条件:試料量20mg、空気流量20m1/分、昇温速度20℃/分)ところ、 13.9%であり、非常に反応性の低いものであることがわかった。

[0079]

この得られたカーボン粒子の電子顕微鏡写真を図1および2に示す。

[0800]

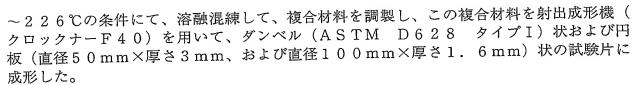
比較例1

比較として石炭コークスの500℃で60分における質量減量率を実施例1と同様の条 件にて調べたところ60.0%であり、明らかに特性の異なるものであることが判った。

[0081]

実施例2~4:ポリプロピレン複合材料の調製

実施例1において得られたアモルファスカーボン粒子を、表1に示すような各配合量に てポリプロピレン(サンアロマー株式会社製、サンアロマーPM900A)中に、2軸押 出機(ベルストルフ社製、スクリュー径43mm、L/D=37)を用いて、回転数10 0 r p m にて、フィード量10 k g / 分、ペレタイザー速度15 m / 分、樹脂温度225



[0082]

得られた複合材料に関して、比重(JIS K7112)、引張強さ(ASTM D638)、引張伸び (ASTM D638) 、引張弾性率 (ASTM D638) 、曲げ強さ (JIS K7171) 、曲げ弾性率 (JIS K7171)、圧縮強さ(JIS K7181)、アイゾット衝撃強さ(JIS K7110(ノッチ付))、 ロックウェル硬度 (JIS K7202)、熱変形温度 (JIS K7207) 、熱伝導率 (ASTM E1530) および体積抵抗率(ASTM D257)を測定し、カーボン粒子を添加していないポリプロピレ ンの物性と比較した。

[0083]

得られた結果を表1に示す。なお、表1中PPはポリプロピレンを、ACはアモルファ スカーボンをそれぞれ表すものである。

[0084]



【表1】

	比較対照	実施例1		実施例2		実施例3	
	LEXXXXX (PP1			(PP45質量%+		(PP35質量%+	
	0 0 質			AC55質量%)		AC65質量%)	
	量%)	AC30質量%)					
項目	測定値	測定値	変化率	測定値	変化率	測定値	変化率
	0.911	1.038	+14%	1.282	+41%	1.386	+52%
比重		29.2	-18%	32.0	-11%	32.2	-10%
引張強さ	35.8	29.2	-10%	32.0			
(MPa)			r 7 0.	1.84	-77%	1.50	-81%
引張伸び	7.88	3.35	-57%	1.04	_ / / •	1.50	
(%)				F 04	+258%	7.38	+353%
引張弾性	1.63	2.69	+65%	5.84	1 +2306	7.30	13550
率(GPa)						50.0	+23%
曲げ強さ	48.8	51.7	+6%	59.2	+21%	59.9	7236
(MPa)							. 5.67.9
曲げ弾性	1.70	2.45	+448	6.03	+255%	7.94	+367%
率 (GPa)							
圧縮強さ	57.2	60.8	+6%	81.3	+42%	89.1	+56%
(MPa)							
アイゾッ	1.6	1.8	+13%	1.3	-19%	1.2	-25%
卜衝撃強							
1 2							
(KJ/m ³)							-
ロックウ	58.7	52.5	-11.0%	70.6	+20%	76.2	+30%
エル強度	ŀ						
(Mスケ							Ì
(101人)							
熱変形温	59	80	+36%	117	+98%	129	+119%
無愛形価 度(℃)							
	0.19		 	0.54	+184%	0.72	+279%
熱伝導率	0.13						
(W/mk)	 			4.0 ×		5.5 ×	
体積抵抗			_	103		10 ³	
率	1016			1.0			
(Ω cm)					_L		

[0085]

実施例5:ポリアミド複合材料の調製

実施例1において得られたアモルファスカーボン粒子を30質量%の配合割合で、ナイ ロン6 (アラミンСM1007) 70質量%に溶融混練して、複合材料を調製し、この複 合材料を実施例2~4と同様に試験片の形に成形した。

[0086]

得られた複合材料に関して、実施例2~4と同様にして各種物性(引張弾性率を除く。) を調べた。

[0087]

得られた結果を表2に示す。なお、表1中PAはポリアミドを、ACはアモルファスカ ーボンをそれぞれ表すものである。

[0088]



【表2】

	比較対照	実施例 5 (PA 7 0 質量%+AC 3 0 質量%)		
	(PA100 質量%)	(PA/0員里/0	TACOUÇE/07	
項目	測定値	測定値	変化率	
比重	1.113	1.291	+14%	
引張強さ(MPa)	80	80.1	0%	
引張伸び(%)	150	2.78	-98%	
曲げ強さ (MPa)	110	130	+18%	
曲げ弾性率 (GPa)	2.80	4.34	+55%	
圧縮強さ (MPa)	80	166	+108%	
アイゾット衝撃強さ	6.0	1.3	-78%	
(KJ/m³)				
ロックウェル強度	85.0	87.1	+2%	
(Mスケール)				
熱変形温度(℃)	75	156	+108%	
熱伝導率(W/mk)	0.25	0.56	+124%	
体積抵抗率 (Ω cm)	10 ¹² ~10 ¹³	6×10 ⁵		

【図面の簡単な説明】

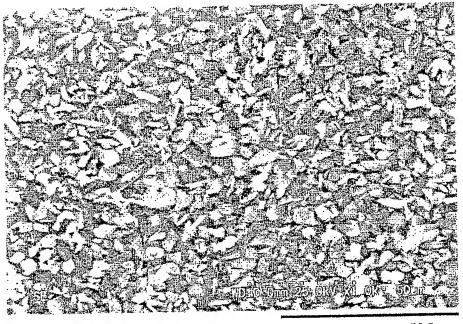
[0089]

【図1】本発明に係るアモルファスカーボンの粒子形状を示す倍率1000倍の電子 顕微鏡写真(図面代用写真)である。

【図2】本発明に係るアモルファスカーボンの粒子形状を示す倍率20000倍の電子顕微鏡写真(図面代用写真)である。

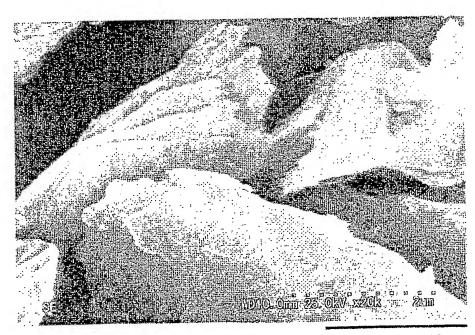


【書類名】図面 【図1】



50.0um

【図2】



2.00um



【書類名】要約書

【要約】

剛性、強度に優れ、比表面積および細孔容積が極めて小さいアモルファスカー 【課題】 ボン粒子を経済的に提供すること、およびこのようなアモルファスカーボンを配合するこ とにより特性の改善された複合材料を提供することを課題とする。

【解決手段】 石油コークスの燃焼灰より抽出されたアモルファスカーボン粒子であって 、粒子は非円形断面を有し、空気存在下で保持温度500℃で60分の質量減量率が30 %未満であり、平均粒径 50~1 μ mであることを特徴とするアモルファスカーボン粒子 、およびこのアモルファスカーボン粒子を有機物または無機物からなるマトリックス中に 配合してなることを特徴とする複合材料。

図 2 【選択図】



特願2004-035668

出願人履歴情報

識別番号

[000005979]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月13日

新規登録

東京都千代田区丸の内2丁目6番3号

三菱商事株式会社